

Searching PAJ

1/2 ページ

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-313681

(43)Date of publication of application : 14.11.2000

(51)Int.Cl.

C04B 41/86

(21)Application number : 11-181775

(71)Applicant : NORITAKE CO LTD

(22)Date of filing : 28.06.1999

(72)Inventor : KIKUCHI NAOYA  
HIROSE JUN

(30)Priority

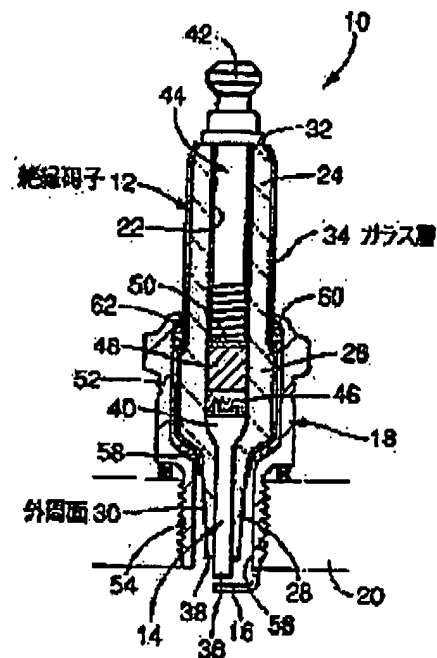
Priority number : 11050307 Priority date : 26.02.1999 Priority country : JP

## (54) NONLEAD GLAZE COMPOSITION FOR ALUMINA AND GLAZED ALUMINA

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a glaze composition for an alumina sintered body having the same or more characteristics of a glass layer formed by baking the glaze composition at a temperature lower than the conventional one, and further to provide a glazed alumina having the glass layer formed by the baking at a lower temperature and having the same or more characteristics compared to the conventional one, on the surface.

**SOLUTION:** This nonlead glaze composition for an alumina sintered body usable for formation of a glass layer 34 of an insulator 12 consists essentially of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the proportion of 70 mol%, 20 mol% and 10 mol% respectively based on 100 mol% total thereof. The essential components are included in the proportion of about 90 wt.% based on the total of the glaze composition. As a result, the softening point is the sufficiently low one of about 640° C, and the baking temperature is lowered to about 850° C. The thermal expansion coefficient is about 6.0(× 10<sup>-6</sup>/° C) and nearly same as the one of the alumina sintered body constituting the insulator 12, and thereby the insulator is excellent in heat resistance. Further, the glaze composition has high insulation properties of ≥8.9 (MΩ.cm) volume resistance at 500° C under 1,000 V application.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

Searching PAJ

2/2 ページ

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(43)公開日 平成12年11月14日(2000.11.14)

データ・ポート (参考)

A

**S**

.U

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平11-181775

(22) 出願日 平成11年6月28日(1999.6.28)

(01) 瓦地柏油顶面 每平方 11 5000 元

民國十一年七月二十六日(1922.7.26)

(22) 蘇端方 附圖 日十 (二二)

(71)出願人 000004293

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

愛知県名古屋市中区則武新町3丁目1番36号

6/27/2014

和成 和成

2013年12月10日星期三

肉

17715044 44

周鳳 卿

愛知県名古屋市中区則武新町二丁目番36  
号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド  
内

(74) 代理人 100085361

井理士 池田 治幸 (外2名)

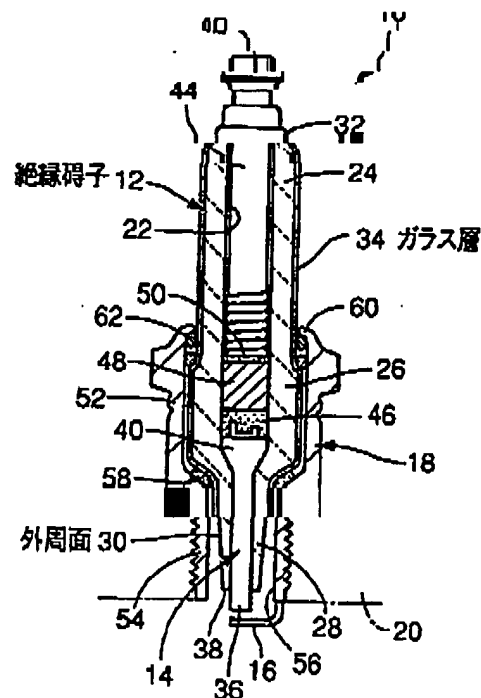
[illegible]

(C)【西卿】

(備用) 縮平の材料を研削し、縮平生成寸法に調整する。この材料は、他客と同等級以上のものを、縮平使用の工程組成物、および製品生成に生成され、従来と同等以上の伸長、引張強度、弾力性、縮平率、縮平後の寸法精度を提供する。

【解決手段】絶縁碼子12のガラス層34の生成に用いられるアルミナ焼結体用無鉛グレーズ組成物は、 $B_2O_3$ 、 $CaO$ 、および $Al_2O_3$ を主成分としてそれらの合計を100(mol%)としたときその割合が70(mol%)、20(mol%)、および10(mol%)に設定されると共に、その主成分がグレーズ組成物全体に対する割合で90(wt%)程度含まれて構成される。そのため、軟化点が640(℃)程度と十分に低くなって焼成温度が850(℃)程度に低下し、熱膨張係数が

ナ焼結体のそれと同程度であって耐熱衝撃性に優れ、しかも、500(℃)の温度下における1000(V)印加時の体積抵抗で8.9(MΩ・cm)以上の高い絶縁性を有する。







5

## 【0012】

【課題を解決するための第3の手段】また、前記の目的を達成するための第3発明の要旨とするところは、アルミナ焼結体の表面にガラス層を形成するために用いられる無鉛グレース組成物であって、(a) 主成分100(mol%)が $B_2O_3$ を50乃至90(mol%)、 $CaO$ を10乃至40(mol%)、 $Al_2O_3$ を0乃至30(mol%)、 $CeO_2$ および $TiO_2$ の少なくとも一方から成る第5成分を0.1乃至5(mol%)で構成され、その主成分が組成物中に90(wt%)以上の割合で含まれることにある。

## 【0013】

【第3発明の効果】このようにすれば、アルミナ焼結体用無鉛グレース組成物は、上記組成で構成され且つ主成分が $B_2O_3$ を50乃至90(mol%)、 $CaO$ を10乃至40(mol%)、 $Al_2O_3$ を0乃至30(mol%)、 $CeO_2$ および $TiO_2$ の少なくとも一方から成る第5成分を0.1乃至5(mol%)で構成され、その主成分が組成物中に90(wt%)以上の割合で含まれることにある。このようにすれば、ガラス層の形成が容易であり、しかも、酸化点が十分に低く、熱衝撃係数がアルミナ焼結体のそれと同程度となって耐熱衝撃性に優れ、しかも高い絶縁性を有し、更に、高い変色防止効果を得ることができる。また、要求される特性を満足させつつ太陽光等によるアルミナ焼結体の変色を抑制して耐久性をも高め、しかも、焼成温度を低くすることができ、更に、ガラス層の形成が容易である。このようにすれば、ガラス層の形成が容易であり、しかも、酸化点が十分に低く、熱衝撃係数がアルミナ焼結体のそれと同程度となって耐熱衝撃性に優れ、しかも高い絶縁性を有し、更に、高い変色防止効果を得ることができる。また、要求される特性を満足させつつ太陽光等によるアルミナ焼結体の変色を抑制して耐久性をも高め、しかも、焼成温度を低くすることができ、更に、ガラス層の形成が容易である。

【0014】このようにすれば、アルミナ焼結体用無鉛グレース組成物は、上記組成で構成され且つ主成分が $B_2O_3$ を50乃至90(mol%)、 $CaO$ を10乃至40(mol%)、 $Al_2O_3$ を0乃至30(mol%)、 $CeO_2$ および $TiO_2$ の少なくとも一方から成る第5成分を0.1乃至5(mol%)で構成され、その主成分が組成物中に90(wt%)以上の割合で含まれることにある。このようにすれば、ガラス層の形成が容易であり、しかも、酸化点が十分に低く、熱衝撃係数がアルミナ焼結体のそれと同程度となって耐熱衝撃性に優れ、しかも高い絶縁性を有し、更に、高い変色防止効果を得ることができる。また、要求される特性を満足させつつ太陽光等によるアルミナ焼結体の変色を抑制して耐久性をも高め、しかも、焼成温度を低くすることができ、更に、ガラス層の形成が容易である。このようにすれば、ガラス層の形成が容易であり、しかも、酸化点が十分に低く、熱衝撃係数がアルミナ焼結体のそれと同程度となって耐熱衝撃性に優れ、しかも高い絶縁性を有し、更に、高い変色防止効果を得ることができる。また、要求される特性を満足させつつ太陽光等によるアルミナ焼結体の変色を抑制して耐久性をも高め、しかも、焼成温度を低くすることができ、更に、ガラス層の形成が容易である。

(6)

0000000 010001

6

変色する。このような変色が機能面の特性低下を伴うことは少ないが、外観が悪くなって商品価値が低下するため好ましくなく、美観の面で耐久性が低下するのである。すなわち、ガラス層の形成が容易であり、しかも、酸化点が十分に低く、熱衝撃係数がアルミナ焼結体のそれと同程度となって耐熱衝撃性に優れ、しかも高い絶縁性を有し、更に、高い変色防止効果を得ることができる。また、要求される特性を満足させつつ太陽光等によるアルミナ焼結体の変色を抑制して耐久性をも高め、しかも、焼成温度を低くすることができ、更に、ガラス層の形成が容易である。

## 10 【0015】

【課題を解決するための第4の手段】また、前記の目的を達成するための第4発明の要旨とするところは、アルミナ焼結体の表面にガラス層を形成するために用いられる無鉛グレース組成物であって、(a) 主成分100(mol%)が $B_2O_3$ を50乃至90(mol%)、 $CaO$ を10乃至40(mol%)、 $Al_2O_3$ を0乃至30(mol%)、 $CeO_2$ および $TiO_2$ の少なくとも一方から成る第4成分を1乃至30(mol%)、 $CeO_2$ および $TiO_2$ の少なくとも一方から成る第5成分を0.1乃至5(mol%)で構成され、その主成分が組成物中に90(wt%)以上の割合で含まれることにある。

## 【0016】

【第4発明の効果】このようにすれば、アルミナ焼結体用無鉛グレース組成物は、上記組成で構成され且つ主成分が $B_2O_3$ を50乃至90(mol%)、 $CaO$ を10乃至40(mol%)、 $Al_2O_3$ を0乃至30(mol%)、 $CeO_2$ および $TiO_2$ の少なくとも一方から成る第4成分を1乃至30(mol%)、 $CeO_2$ および $TiO_2$ の少なくとも一方から成る第5成分を0.1乃至5(mol%)で構成され、その主成分が組成物中に90(wt%)以上の割合で含まれることにある。このようにすれば、ガラス層の形成が容易であり、しかも、酸化点が十分に低く、熱衝撃係数がアルミナ焼結体のそれと同程度となって耐熱衝撃性に優れ、しかも高い絶縁性を有し、更に、高い変色防止効果を得ることができる。また、要求される特性を満足させつつ太陽光等によるアルミナ焼結体の変色を抑制して耐久性をも高め、しかも、焼成温度を低くすることができ、更に、ガラス層の形成が容易である。

30

## 【0017】

【第1乃至第4発明の共通の効果】上記第1発明乃至第4発明のアルミナ用無鉛グレース組成物は、主成分のうちの第1成分である $B_2O_3$ が50乃至75(mol%)、第2成分の $CaO$ が10乃至30(mol%)、第3成分である $Al_2O_3$ が0乃至20(mol%)の範囲で含まれるものである。このようにすれば、一層高い絶縁性を有し、かつ低コストで焼成可能なグレース組成物を得ることができる。一層好適には、 $B_2O_3$ は65(mol%)以上、 $Al_2O_3$ は10(mol%)以下が望ましい。

40

【0018】また、好適には、前記第1発明乃至第4発明のアルミナ用無鉛グレース組成物は、前記組成物の主成分が95(wt%)以上である。このようにすれば、純物質が一層少なくなるため、一層絶縁性を高めつつ焼成温度を低くできる。一層好適には、上記合計量は98(wt%)

50

7

以上である。このようにすれば、グレーズ組成物は実質的に主成分だけで構成されて、 $\text{SiO}_2$ やアルカリ金属酸化物等の他の化合物は殆ど含まれないことから、一層高い絶縁性を備えて900(°C)未満の比較的低温で焼成可能なグレーズ組成物を得ることができる。

【0019】また、好適には、前記のアルミナ用無鉛グレーズ組成物は、アルカリ金属を実質的に含まないものである。このようにすれば、ガラス層に高温下で高電圧が印加される場合にも、その絶縁性の変化が殆どなく高い絶縁性が保たれる。そのため、ガラス層に電流が流れることに起因して電気回路に流れる電流が変化することが抑制されるため、アルミナ焼結体上に形成されている電気回路の信頼性が高められる。

【0020】因みに、従来ガラス層の構成材料として用いられていたグレーズ組成物には、一般にLi(リチウム)、K(カリウム)、Na(ナトリウム)等のアルカリ金属や $\text{SiO}_2$ 等が含まれている。しかしながら、本発明者等の実験結果によれば、ガラス層の構成成分にアルカリ金属が含まれていると、常温では高い絶縁性を有するものの、高温下で電圧を印加した場合の絶縁性が一定の印加電圧以上で急激に低下する傾向があり、例えば500(°C)程度の環境下では300(V)程度から絶縁性の低下が見られる。そのため、ガラス層に流れる微弱電流の変化に起因して電気回路に流れる電流がその絶縁性の変化の程度に応じて変化することから、高信頼性を要求される回路では安定性が不十分となるのである。このことは、特に自動車のエンジン・ルーム内に配置されるエンジン制御用基板等において、安全性に対する影響が大きいことから問題になる。また、ガラス層の構成成分に $\text{SiO}_2$ が含まれていると、軟化点が上昇することからガラス層の形成時に十分なガラスの流動性が得られないため、ピンホールが発生する等の不具合が生じ易い。

【0021】

【課題を解決するための第5の手段】また、前記の目的を達成するための第5発明のグレーズド・アルミナの要旨とするところは、前記第1発明乃至第4発明の何れかの態様のアルミナ用無鉛グレーズ組成物から生成されたガラス層を表面に備えたことにある。

【0022】

【第5発明の効果】このようにすれば、グレーズド・アルミナは、前記のようなグレーズ組成物から生成される結果、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、および $\text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分とし、或いはこれらに $\text{La}_2\text{O}_3$ および $\text{Y}_2\text{O}_3$ の少なくとも一方から成る第4成分と、 $\text{CeO}_2$ および $\text{TiO}_2$ の少なくとも一方から成る第5成分の何れか或いは両方を更に加えたものを主成分としてそれぞれが前記割合で存在し、且つその主成分のガラス層全体に占める割合が前記のように高くされたガラス層を表面に備えて構成される。そのため、低温焼成で生成されて高絶縁性等の特性が従来と同等以上のガラス層を表面に備えたグレーズド・アルミナを得ることがで

(5)

特開2000-313681

8

き、また、第4成分および第5成分の少なくとも一方が含まれる場合には、耐水性或いは変色防止効果が更に高められたグレーズド・アルミナを得ることができる。

【0023】しかも、ガラス層にアルカリ金属が実質的に含まれない態様においては、高温下で高電圧が印加される場合にもその絶縁性の変化が殆どなく、高い絶縁性が保たれる。そのため、ガラス層に電流が流れることに起因して電気回路に流れる電流が変化することが抑制されるため、グレーズド・アルミナ上に実際に或いは事実上形成されている電気回路の信頼性が高められる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施例を図面を参照して詳細に説明する。図1は、本発明の一実施例のアルミナ焼結体用グレーズ組成物(以下、単にグレーズ組成物という)が適用されたグレーズド・アルミナを備えた点火栓10の構成を示す断面図である。図において、点火栓10は、絶縁碼子12の内周側に配置された内部電極14と、その内部電極14に対向する位置に配置された外部電極16を備えて絶縁碼子12の外周側に配置された取付金具18とが、その絶縁碼子12によって絶縁させられた状態で一体的に組み立てられたものであり、エンジンのシリンダ・ヘッド20に外部からねじ込み固定されて用いられる。

【0025】上記の絶縁碼子12は、軸心方向に貫通する貫通穴22を径方向の中央部に備えて略円筒状を成すものであり、例えばアルミナ純度が90~95(wt%)程度で熱膨張係数が $7 \times 10^{-6}$ (/°C)程度のアルミナ焼結体で構成されている。また、この絶縁碼子12は、その軸心方向において主として3つの部分で構成されており、シリンダ・ヘッド20から最も離隔した位置から順に、軸部24、その軸部24に続くそれよりも大径の胴部26、およびその胴部26に続くそれよりも小径で先細りの先端部28を備える。軸部24および胴部26内ではそれぞれ外径が略一定となっており、それらの境界および胴部26と先端部28との境界では何れもその外周面30が傾斜面で連続させられている。

【0026】また、絶縁碼子12の外周面30には、軸部24の端面32(端面32上を除く)から胴部26と先端部28との境界までの範囲に例えば50( $\mu\text{m}$ )程度の厚さのガラス層34が設けられており、軸部24および胴部26の外周面30がそのガラス層34によって覆われている。このガラス層34は、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、および $\text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分とする3成分系ガラス材料、例えば、それらの比が7:2:1であって $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 等の不純物を10(wt%)程度の割合で含むガラスから成るものである。このガラスは、熱膨張係数が $8 \times 10^{-6}$ (/°C)程度、ガラス転移点が620(°C)程度、軟化点が640(°C)程度、体積抵抗が25(°C)、500(°C)においてそれぞれ270(M $\Omega \cdot \text{cm}$ )程度、8.9(M $\Omega \cdot \text{cm}$ )程度の特性を有している。すなわち、上記ガラスの熱膨張係数は絶縁碼子1

(6)

特開2000-313681

9

10

2を構成するアルミナ焼結体のそれと同程度の値であるため、使用中や後述する施軸時の温度変化の際に熱膨張係数の相違に起因して熱衝撃が発生し、延いてはガラス層34にクラック等の生じることはない。本実施例においては、上記のようにガラス層34で被覆された絶縁碍子12がグレーズド・アルミナに相当する。

【0027】また、前記の貫通穴22は、軸部24および胴部26内では略一様な内径に形成されているが、胴部26と先端部28との境界部分においては先細りの傾斜面に形成され、先端部28内における内径は軸部24内よりも小径である。前記の内部電極14は、胴部26と先端部28との境界部からその先端部28内に亘る範囲で貫通穴22に嵌合させられ、その先端36が先端部28の先端面38から絶縁碍子12の外側に突き出した状態で固定されている。内部電極14は例えば高融点のニッケル合金等で構成されて長手棒状を成すものであって、軸部24側の基端40が先端36側ほど先細りになる傾斜面を備えて大径に形成されており、上記の固定状態においてその基端40が貫通穴22の胴部26と先端部28との境界に設けられている傾斜面に当接させられている。

【0028】また、貫通穴22には、端面32側に端子部42が露出させられた中軸44が嵌め込まれており、その中軸44と内部電極14との間には、その基端40側から順にガラス・シール46、抵抗体48、およびガラス・シール50が備えられる。ガラス・シール46、50は、貫通穴22を介してエンジンのシリンダ内が外部空間と連通させられないようにその貫通穴22を気密にシールすると共に、内部電極14および中軸44を所定位置に固定する目的で設けられているが、何れも導電性粉末ガラス等から生成されて導電性を有するものである。そのため、中軸44と内部電極14とはそれらガラス・シール46、50および抵抗体48を介して導通させられている。

【0029】また、前記の取付金具18は、例えばニッケル合金から成るものであって、絶縁碍子12の先端部28および胴部26を外周側から覆うように設けられている。この取付金具18は、前記の外部電極16を除く主体部分が略円筒状を成しており、内径がその胴部26よりも僅かに大きくされた大径部52と、内径がその先端部28の基端部よりも僅かに大きくされ且つ大径部52に比較して小径の小径部54とから構成される。前記の外部電極16は、その小径部54の先端から突出されて先端部が内周側に向かって鉤状に曲がった状態で備えられており、その先端部において前記の内部電極14の先端36と対向させられている。

【0030】また、取付金具18の内面56は、大径部52と小径部54との境界部分が先端部28と胴部26との間の傾斜面に対向する傾斜面に形成されており、それらの間には絶縁材料から成る円環状のガスケット58

が備えられる。取付金具18は、その軸心方向の中間位置において絶縁碍子12との間でガスケット58を挟圧した状態で、その大径部52の端部60が補助リング62を内側に配置した状態で内周側にかしめられることにより、その絶縁碍子12に嵌合固定されている。そのため、取付金具18の内面56と絶縁碍子12の外周面30との間に形成された略円筒状の空間はガスケット58に気密にシールされ、シリンダ内の気密性が確保されている。なお、取付金具18の内面56は、大径部52および小径部54の何れにおいても絶縁碍子12の外周面30よりも大径に形成されており、上記のようにガスケット58を介して取付金具18が絶縁碍子12に固定されることにより、それら内面56および外周面30は非接触状態にある。

【0031】以上のように構成された点火栓10は、端子部42および取付金具18を介して内部電極14および外部電極16間に電圧を印加することにより、それら電極14、16間でスパークを発生させ、シリンダ内に充填させられた混合気に電気火花を飛ばして爆発させるために用いられる。このとき、点火栓10は絶縁碍子12の温度が500(℃)以上になることから、電極14、16間の抵抗値は、このような温度下において例えば1000(V)程度の電圧を印加した際に100(MΩ)以上に保たなければならない。このため、碍子外周面30を被覆するガラス層34は、体積抵抗で少なくとも500(kΩ・cm)以上の絶縁性を有していることが望まれる。本実施例においては、ガラス層34が $B_2O_3$ 、 $CaO$ 、および $Al_2O_3$ を主成分としてこれらの比が7:2:1程度であると共に、不純物量が10(wt%)程度のガラスで構成され、前述したように500(℃)で1000(V)印加時における体積抵抗が8.9(MΩ・cm)程度の極めて高い絶縁性を有しているため、点火栓10の構成材料として十分な特性を有していると言える。換言すれば、点火栓10は上記のようなガラス層34が絶縁碍子12の外周面30に形成されたグレーズド・アルミナを備えているため、後述するように低温焼成で製造可能であると共に、その電気的特性や熱的特性等が従来以上のものとなっている。

【0032】ところで、点火栓10は、例えば図2に示される工程に従って製造される。先ず、スラリー調合工程S1においては、予め作製した前記ガラス層34と同様な組成のグレーズ組成物に有機結合剤や粘土鉱物等を適宜添加する共に水等の液中に分散して混合することにより、グレーズ用スラリー(泥漿)を調合する。このグレーズ組成物は、例えば図3に示される各工程に従って製造することができる。すなわち、混合工程SS1において、形成すべきガラスの組成等に応じて種類および混合比を決定した複数種類の出発原料をそれぞれ秤量し、攪拌機等を用いて十分に混合する。このとき、出発原料は、前記の3成分の各々の酸化物、炭酸化合物、硝酸化合物等が適宜選択されるが、例えば $B_2O_3$ 源としては硼酸



11

( $\text{H}_2\text{BO}_3$ ) 等が、 $\text{CaO}$ 源としては炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ ) 等が、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 源としては $\text{Al}_2\text{O}_3$  或いは水酸化アルミニウム( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) 等が好適に用いられる。また、出発原料は平均粒径で1(mm) 以下のものが溶解性の点で好ましい。

【0033】次いで、溶解工程SS2においては、例えば混合した原料粉末を白金坩堝等に入れ、1300~1500(°C) 程度の上記出発原料の種類や割合等に応じた温度で溶解する。続く粉碎工程SS3においては、溶解した原料を急冷して得られたガラスを、例えばアルミナ製ボールミルで微粉碎する。そして、分級工程SS4において、適当な目開き(たとえば#330メッシュ程度)の篩を用いて分級することにより、前記のグレーズ組成物が得られる。

【0034】図2に戻って、スラリー塗布工程S2においては、別途作製された絶縁碍子12の外周面30に、前記のグレーズ用スラリーをスプレ、刷毛塗りやどぶ付け等によって一様な厚さとなるように塗布し、乾燥工程S3において塗布したスラリーを室温放置或いは乾燥機内に投入することで乾燥する。続く内部電極挿入工程S4では、別途作製された内部電極14を絶縁碍子12の端面32側から差し込み、粉体充填工程S5において、貫通穴22内のその内部電極14上にシール用ガラス粉末および抵抗体粉末を、その抵抗体粉末の充填層がシール用ガラス粉末の充填層で挟まれるように三層に充填する。続く中軸挿入工程S6においては、中軸44を端面32側から差し込み、充填した粉末を更に押圧する。

【0035】そして、焼成工程S7において、例えば850(°C) 程度の焼成温度で30分程度保持して焼成処理を施す。これにより、グレーズ用スラリー中のグレーズ組成物、シール用ガラス粉末、および抵抗体粉末が溶解させられ且つ冷却過程で硬化させられ、碍子外周面30に50( $\mu\text{m}$ )程度の厚さのガラス層34が形成されてグレーズド・アルミナが得られると同時に、シール・ガラス32によって内部電極14および中軸44が貫通穴22内に固定され且つその貫通穴22がシールされる。本実施例においては、グレーズ組成物が前記の組成で構成されることから、前述のように軟化点が640(°C) 程度と低く、転移点も620(°C) 程度であるため、作業温度が800(°C) 程度に低くなっている。そのため、上記のように850(°C) 程度の温度で焼成可能であると共に、シール処理のための焼成もそれと同時に実施し得るのである。この後、金具取付工程S8において、前記の取付金具18を絶縁碍子12の外周面30に嵌め込んで固定することにより、前記の点火栓10が得られる。

【0036】以上説明したように、本実施例によれば、点火栓10を構成する絶縁碍子12のグレーズ(ガラス層34の生成)に用いられているアルミナ焼結体用無鉛グレーズ組成物は、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、および $\text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分

[表1]

(実施例)

(7)

特開2000-313681

12

としてそれらの合計を100(mol%)としたときその割合が70(mol%)、20(mol%)、および10(mol%)に設定されると共に、その主成分がグレーズ組成物全体に対する割合で90(wt%)程度含まれて構成される。そのため、軟化点が上記のように640(°C)程度と十分に低く、熱膨張係数が $6.0(\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$ 程度と絶縁碍子12を構成するアルミナ焼結体のそれと同程度であって耐熱衝撃性に優れ、しかも、500(°C)の温度下における1000(V)印加時の体積抵抗で8.9( $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ )以上の高い絶縁性を有する。したがって、絶縁碍子12の外周面30にガラス層34を形成するに際して、高絶縁性等の従来から要求される特性を満足させつつ焼成温度を850(°C)程度まで低くすることができるのである。

【0037】また、本実施例のガラス層34が設けられた絶縁碍子12は、前記のようなグレーズ組成物から生成される結果、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、および $\text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分としてそれぞれが7:2:1の割合で存在し、且つその主成分のガラス層全体に占める割合が略90(wt%)と高くされたガラス層34を外周面30に備えて構成される。そのため、低温焼成で生成されて高絶縁性等の特性が従来と同等以上のガラス層34を外周面30に備えた絶縁碍子12を得ることができる。

【0038】ここで、下記の表1は、前記のガラス層34を構成するためのグレーズ組成物の組成を種々変更して評価した結果を纏めたものである。なお、評価するに際しては、各々の組成に応じた調合比で前記の図3に示される工程に従ってグレーズ用ペーストを製造し、アルミナ基板上にスプレ塗布して900(°C)で30分の焼成処理を施すことにより、厚さ50( $\mu\text{m}$ )程度のガラス層を形成した。但し、出発原料には高純度の試薬を用い、主成分の組成物全体に対する重量割合は略100(wt%)としている。表1におけるNo.7は前述の点火栓10の製造に用いられたグレーズ組成物と略同じものである。なお、表1において、熱膨張係数は25(°C)から500(°C)までの平均線膨張率( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )であり、「抵抗」は、それぞれ示されている温度において1000(V)の電圧を印加する絶縁抵抗計で測定した抵抗値から算出した体積抵抗( $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ )である。また、No.E1、E2、E3、E6の組成のものについては、僅かにガラスの白濁(失透)が見られたことから体積抵抗を測定していないが、絶縁性は他の組成の場合と同程度と推定される。他のNo.E4、E5、E7~E12は、何れも透明なガラス膜を得ることができ、特性を評価した。但し、No.E5、E8、E12については、No.E4、E7、E9、E11等と焼成後のガラス膜表面状態が類似していると共に、その組成からそれらと同程度の特性を有するものと考えられるため、特性評価を行っていない。

【0039】

(8)

特開2000-313681

13													14												
No.	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	No.	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	50	50	60	65	65	70	70	70	70	75	75	75	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	50	50	60	65	65	70	70	70	70	75	75	75
CaO (mol%)	20	30	20	25	30	10	20	25	30	15	20	25	CaO (mol%)	20	30	20	25	30	10	20	25	30	15	20	25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	30	20	20	10	5	20	10	5	0	10	5	0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	30	20	20	10	5	20	10	5	0	10	5	0
熱膨張係数	5.6	6.2	5.7	6.1	—	6.5	6.0	—	6.2	5.8	6.3	—	熱膨張係数	5.6	6.2	5.7	6.1	—	6.5	6.0	—	6.2	5.8	6.3	—
転移点 (℃)	635	630	620	620	—	535	620	—	630	550	580	—	転移点 (℃)	635	630	620	620	—	535	620	—	630	550	580	—
軟化点 (℃)	685	670	665	660	—	—	640	—	670	605	630	—	軟化点 (℃)	685	670	665	660	—	—	640	—	670	605	630	—
抵抗 (25℃)	—	—	—	270	—	—	270	—	285	280	285	—	抵抗 (25℃)	—	—	—	270	—	—	270	—	285	280	285	—
(500℃)	—	—	—	8.2	—	—	8.9	—	5.9	34.8	11.9	—	(500℃)	—	—	—	8.2	—	—	8.9	—	5.9	34.8	11.9	—

【0040】上記の表1から明かなように、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が50～75(mol%)、CaOが10～30(mol%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0～30(mol%)の範囲でこれらの合計を100(mol%)とし、不純物量を略零(すなわち、これらの主成分の合計量が略100(wt%))とした組成では、何れの組成においても5.6～6.5( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )程度のアルミナ焼結体と同程度の熱膨張係数を有し、500(℃)程度の温度下において5.9～34.8(M $\Omega \cdot \text{cm}$ )程度の極めて高い絶縁性を有することが確かめられた。上記の各実施例の常温[25(℃)]における体積抵抗は、下記の表2に組成の一例(作業温度以外の特性データは省略した)を示すような従来の無鉛グレーズ組成物と同様であるが、このようなSiO<sub>2</sub>を主成分とするグレーズ組成物では、500(℃)程度における体積抵抗で1(M $\Omega \cdot \text{cm}$ )以下に絶縁性が低下していた。因みに、この体積抵抗の値は、前記図1に示すような点火栓10において電極14、16間で200(M $\Omega$ )以下の値に相当し、点火栓10のグレーズ用途としては一応の要求特性を満足しているものの、信頼性を高めるためには一層の高絶縁性が望まれるのである。これに対して、本実施例によれば、このような高温においても5(M $\Omega \cdot \text{cm}$ )以上

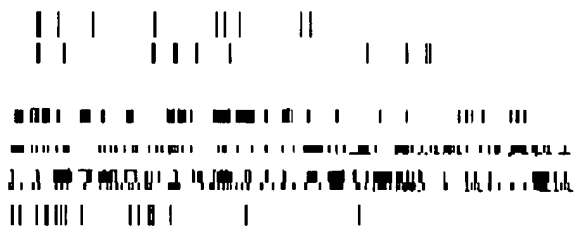


体積抵抗 (M $\Omega \cdot \text{cm}$ )	1150	950	950	900
作業温度 (℃)	1150	950	950	900

【0042】また、前記表1に示される各実施例によれば、何れの組成でも、転移点が535～635(℃)、軟化点

と、金属部品である内部電極14とその絶縁端子12とをシールするための加熱処理とを、一回の焼成処理(焼成工程S7)で同時に行い得る。これに対して、表2に示されるような従来のグレーズ組成物では、作業温度が900(℃)以上と高くなる。そのため、内部電極14をそのような高温に曝さないためには、900(℃)以上の温度で為されるグレーズの加熱処理と、850(℃)以下の温度で為されるシールの加熱処理とを別々に実施する必要があったのである。

【0043】また、表1の各実施例のグレーズ組成物によれば、更に、高温下において電圧変化に起因する体積抵抗の変化が殆ど生じない利点もある。図4は、表1のNo.E7のグレーズ組成物から生成したガラスと、従来例の例えばNo.E1のグレーズ組成物から生成したガラスとに、それぞれ500(℃)の温度下で電圧を印加して電流値を測定した結果を示すV-I曲線である。図から明かなように、No.E7では一様な傾きの直線になるのに対し、No.E1では300(V)近傍から傾きが増大して下に凸の曲線になる。すなわち、No.E1のガラスは、300(V)近傍で急激に絶縁性が低下すると共に、それよりも高電圧で



【0044】また、従来のグレーズ組成物は、通常、0(V)から測定電圧までの上記V-I曲線の傾きが一樣であるとして抵抗値を近似することが行われていたが、上記のような下に凸の曲線では測定電圧よりも低電圧では

100℃以上、1000℃以下に加熱処理を施すことにより、熱膨張係数が5.6～6.5(×10<sup>-6</sup>/℃)程度と十分に低く、熱膨張係数が5.6～6.5(×10<sup>-6</sup>/℃)程度とアルミナ焼結体のそれと同程度であって耐熱衝撃性に優れ、しかも、500(℃)の温度下における1000(V)印

にも際して、高絶縁性等の従来から要求される特性を満足させつつ焼成温度を850(℃)程度以下に低くすることができる。

【0046】また、前記の各実施例においては、グレーズ組成物にアルカリ金属やSiO<sub>2</sub>等が実質的に含まれていないことから、前記の図4に示されるように、ガラス層に500(℃)程度の高温度で300(V)以上の高電圧が印加される場合にも、その絶縁性の変化が殆どなく高い絶縁性が保たれる。そのため、ガラス層に電流が流れることに起因して電気回路に流れる電流が変化することが抑制されるため、ガラス層が回路基板上に設けられる場合においては、そこに形成されている電気回路の信頼性が高められる。

【0047】次に、前記絶縁膜子12を被覆するガラス層34およびそれを形成するためのグレーズ組成物の主成分が、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の3成分に加えて第4成分としてLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或いはY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を、第5成分としてCeO<sub>2</sub>或いはTiO<sub>2</sub>を含んで構成される場合について説明する。なお、以下の実施例において前述の実施例と共通する部分については説明を省略する。

【0048】本実施例では、ガラス層34は、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびCeO<sub>2</sub>を主成分とする5成分系ガラス材料、例えば、それらの比が75:15:5:4:1であってNa<sub>2</sub>O、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>等の不純物を10(wt%)程度の割合で含むガラスから成るものである。このガラスは、熱膨張係数が6.3×10<sup>-6</sup>(/℃)程度、ガラス転移点が640(℃)程度、軟化点が680(℃)程度、体積抵抗が25(℃)、500(℃)においてそれぞれ102.2(MΩ・cm)程度、28(MΩ・cm)程度の特性を有している。したがって、本実施例においても、上記ガラスの熱膨張係数が絶縁膜子12を構成するアルミナ焼結体のそれと同程度の値であるため、使用中や前述したような施釉時の温度変

【表3】

No.	E10	E13	E14	E15	E16	E17	E18	E19	E20
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	75	75	75	75	75	75	75	75	80
CaO (mol%)	15	15	15	15	15	15	15	15	10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	10	5	5	0	5	5	5	2.5	0
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	0	5	0	0	0	0	0	0	0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	0	0	5	10	0	0	4	7.5	9
TiO <sub>2</sub> (mol%)	0	0	0	0	5	0	0	0	0

化処理を施すことにより、熱膨張係数が5.6～6.5(×10<sup>-6</sup>/℃)程度と十分に低く、熱膨張係数が5.6～6.5(×10<sup>-6</sup>/℃)程度とアルミナ焼結体のそれと同程度であって耐熱衝撃性に優れ、しかも、500(℃)の温度下における1000(V)印

し、前述したようなガラス層34を備えた点火栓に比較して、耐水性および変色防止効果が高い利点がある。

【0049】上記のようなガラス層34を備えた点火栓

の製造工程において、図3の混合工程SS1では、ガラス層34の組成に応じた複数種類の出発原料が例えば酸化物、炭酸化合物、硝酸化合物等の形態で混合される。出発原料は、用いられる設備の種類や必要とする原料純度等に応じて適宜選択されるが、例えばB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源としては硼酸(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)等が、CaO源としては炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)等が、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源としてはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或いは水酸化アルミニウム(Al(OH)<sub>3</sub>)等が、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源としてはLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或いは炭酸ランタン(La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)等が、CeO<sub>2</sub>源としてはCeO<sub>2</sub>或いは炭酸セリウム(Ce<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)等がそれぞれ好適に用いられる。他の工程は略前述した通りである。

【0050】ここで、下記の表3は、上記の第4成分および第5成分を含むガラス層34を構成するためのグレーズ組成物の組成を種々変更して評価した結果を纏めたものであり、熱膨張係数等の前記の表1にも示されている特性の評価方法や単位等はそれと同様である。表3において、「耐水性」は、前記図3に示される工程に従って作製したグレーズ組成物の粉末を加圧成形して800(℃)×1(hr)程度の条件で焼成し、焼成体の内部から切り出した一辺が約5(mm)の立方体形状の試験片を蒸留水中で4時間煮沸した場合の溶解の程度を試験前後の乾燥重量から求めた重量減少率で評価して◎、○、△、×で表したものである。この試験は、高温、高湿度下で点火栓10を用いた場合の劣化を加速して評価したことに相当する。なお、試験片の焼成条件はグレーズ処理の条件とは一致していないが、焼成温度を下げたのは試験片を劣化しやすくして評価を容易にするためである。また、切り出した試験片は、#180の耐水研磨紙で全面を研磨してサンプル相互の表面状態を揃えてから蒸留水中に投入した。

【0051】

(10)

特開2000-313681

	17					18				
CeO <sub>2</sub> (mol%)	0	0	0	0	0	5	1	0	1	
熱膨張係数	5.8	5.7	6.0	6.1	6.4	5.9	6.3	5.8	5.6	
転移点 (℃)	550	630	620	650	540	590	640	635	640	
軟化点 (℃)	605	680	670	690	590	635	680	680	690	
抵抗 (25℃)	280	73.3	102.2	127	322	322	102.2	—	—	
(500℃)	34.8	21.8	28	37.2	55.3	14.2	28	—	—	
耐水性	×	△	○	◎	×	×	○	○	○	
変色防止効果	×	×	×	△	◎	◎	○	○	○	
No.	E21	E22	E23	E24	E25	E26	E27	E28	E29	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	70	75	70	70	75	80	80	65	65	
CaO (mol%)	20	10	15	10	20	15	20	25	20	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	9	14	14	19	4	4	0	9	14	
TiO <sub>2</sub> (mol%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
CeO <sub>2</sub> (mol%)	1	1	1	1	1	1	0	1	1	
熱膨張係数	6.0	5.7	5.8	5.8	6.1	6.0	6.5	6.3	—	
転移点 (℃)	650	665	665	680	625	620	585	655	—	
軟化点 (℃)	680	700	715	720	670	660	625	685	690	
耐水性	○	◎	◎	◎	△	△	×	○	◎	
変色防止効果	○	○	○	○	○	○	×	○	○	

【0052】上記の表3において、試料No. E10は、前記の表1に示した3成分系ガラスであり、No. E13～E29の各試料はこれを標準として耐水性および後述する変色防止効果を評価した。耐水性の「◎」は全く重量減少がない（溶解しない）ことを、「○」は重量減少率が僅かに認められることを、「△」は重量減少が認められるが標準試料（No. E10）よりは十分に重量減少率が小さいことを、「×」は標準試料と同程度以上の重量減少が認められたことをそれぞれ表す。表3から明らかなように、第4成分（La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を全く含まない場合（標準試料No. E10およびNo. E16、E17、E27）は重量減少率が大

きいが、第4成分を添加することで耐水性を改善できる。但し、同量の添加ではY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりもLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の方が効果が大きく、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の割合を10(mol%)以上になると蒸留水中で煮沸しても全く溶解しない程度の高い耐水性を与えることができる。本実施例のガラス層34では主成分中のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が耐水性を低下させているものと考えられるが、これに固溶し易い3価のLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加することでそのB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の溶解を抑制できるものと推定される。No. E10、E13～E18の重量変化を比較したグラフを図5に示す。

【0053】また、上記のような第4成分を添加した組成においては、上述したように耐水性が向上する結果、前記の図2に示されるようにグレース用スラリーを調製するためにガラス粉末を水に分散した場合に、スラリー粘度が変化し難い利点もある。すなわち、表1に示されるような耐水性の低いグレース組成物では、ガラス粉末の成分が水に溶解するとスラリーのpHが変化するためガラスの分散状態が変化する。そのため、例えば半日程度でスラリー粘度が変化することから、塗布条件が安定しない間

題があった。本実施例によれば、粘度変化が少ないことから、塗布条件が安定するのである。

【0054】また、上記の実施例のうちLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した場合には、ガラス層34の表面の光沢が向上する効果も見られた。すなわち、外観を重視されるグレース・セラミックスにおいて一層好ましい性状のガラス層34を得ることができる。

【0055】また、「変色防止効果」は、表1の場合と同様にして作製した試料に紫外線（UV）を1時間照射した場合のアルミナ焼結体の色の变化を評価して、◎、○、△、×で表したものである。なお、試料は、例えば図6に示すようにアルミナ基板66の略半面だけにガラス層34を形成したものであり、残る半面ではアルミナ焼結体の表面が露出した状態にある。この試料のグレースの有無の境界とは垂直な境界線で二分した半面に紫外線を照射して、グレースした図の左半面のうちUV無しの領域BとUV照射領域Cの色差を色差計で測定し、ハンター（Hunter）の提案になるL a b空間による表色系での2点（領域Bの座標と領域Cの座標）間の距離ΔEの大小で変色の程度を表して標準試料No. E10と比較した。ガラス層34が紫外線照射で変色しないことは別途確認できているため、上記の距離ΔEはアルミナ基板66の変色の程度を表しているものといえる。表3において「◎」は変色が殆どない（ΔEが極めて小さい）ことを、「○」は標準試料に比べて変色が十分に抑制された（ΔEが比較的小さい）ことを、「△」は変色が顕著であるが標準試料よりは小さいことを、「×」は標準試料と同程度以上の変色が生じたことをそれぞれ表す。

【0056】表3から明らかなように、第5成分（Ce

19

O<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>) を全く含まない場合 (標準試料No. E10および No. E13~E15、E19、E27) は、No. E15、E19 を除き、アルミナ基板66が著しく変色するが、第5成分を添加することでガラス層34の変色防止効果が高められる。特に、第5成分を5(mol%) 程度添加すると紫外線を照射してもガラス層34で覆われたアルミナ基板66が殆ど変色しない程度の高い変色防止効果を与えることができる。すなわち、アルミナ基板66は太陽光の照射で変色する傾向にあるが、その変色は太陽光中の紫外線によるものと推定される。第5成分は、ガラス層34の紫外線遮蔽機能を高めて、アルミナ基板66の変色を抑制するものと考えられるのである。なお、No. E15、E19 は第5成分を含まないが、原子番号が57と大きいLaは僅かながらも紫外線遮蔽効果を有するため、これを多量に含むこれら2種の試料はアルミナ基板66の変色をある程度抑制できたものと考えられる。また、第5成分はCeO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>の何れでもよいが、これらを混合して用いる場合に最もよい結果を得ることができる。No. E10、E13 ~E18の変色を比較したグラフを図7に示す。

【0057】なお、上記の図7において各試料について変色度と共に示されている棒グラフは、ガラス層34自身の着色の程度を表したものである。この着色の程度は、例えば、前記の図6に示される領域Bとグレースセつ紫外線照射もしない領域Aとの色差を測定して、BC間と同様にL a b空間における距離ΔEの距離の大小で表した。図においてΔEが小さいほど透明度が高く、反対にΔEが大きいほど着色が著しいことになる。図から明らかなように、No. E16、E17 のように第5成分を5(mol%) 程度添加した場合には、ガラス層34自身の着色が著しい。すなわち、第5成分は前記のように変色防止効果をガラス層34に与えるものの、そのガラス層34に着色する副作用を有する。点火栓10のグレース等の用途では、アルミナ焼結体から成る絶縁碍子12の表面に印刷等によって記載される社名、商標や品番等が明瞭に読み取れるようにガラス層34の透明度の高いことが望まれる。そのため、このようなガラス層34の透明度が要求される用途では、たとえ変色防止効果が高くても着色は好ましくない。したがって、着色が問題となる場合には、第5成分の添加量は5(mol%) 程度よりも少ない範囲、例えば1(mol%)程度以下に設定することが適当といえる。

【0058】また、前記の表3から明らかなように、本実施例のNo. E13~E29 においても熱膨張係数は 5.6~8.5(×10<sup>-6</sup>/℃) 程度、軟化点は700(℃) 程度以下、体積抵抗は500(℃) で14.2~55.3(MΩ・cm) 程度であり、何れも表1に示したような3成分系の場合と同様な特性を有する。したがって、本実施例のグレース組成物およびそれから生成されるガラス層34も、絶縁碍子12の被覆に好適に用いることができる。すなわち、本実施例によれば、アルミナ焼結体の表面にガラス層を形成するに

(11)

特開2000-313681

20

際して、高絶縁性等の従来から要求される特性を満足させつつ焼成温度を850(℃) 程度以下に低くすることができるだけでなく、更に、第4成分を加えた場合には耐水性を高め、第5成分を加えた場合には変色防止効果を高めることができる。なお、表3に示す各試料のうち、No. E19~E29 については、その組成や焼成したガラス膜の外観等から十分な特性を有するものと推定されるため、体積抵抗の評価は省略した。

【0059】以上、本発明の一実施例を図面を参照して詳細に説明したが、本発明は、更に別の態様でも実施し得る。

【0060】例えば、実施例においては、本発明のグレース組成物が主として点火栓10の絶縁碍子12の外周面30へのグレースに用いられた場合について説明し、グレースド・アルミナの一例としてその外周面30にガラス層34が設けられた絶縁碍子12が示されていたが、本発明のグレース組成物は、アルミナ焼結体から成るものであれば、高压碍子や回路基板等へのグレース処理にも好適に用いられる。すなわち、グレースド・アルミナは、高压碍子や回路基板であってもよい。このような用途においても、グレースのための焼成温度が低下させられていることから、製造設備への負荷が軽くなると共に、シール処理のような従来のグレース処理温度よりも低温に設定されていた処理をグレース処理と同時に実施し得る利点がある。しかも、従来のグレース組成物に比較して絶縁性が高められていると共に、高温、高電圧下における電圧変化に伴う絶縁性の変化が殆どないことから、これらのグレースド・セラミックスの信頼性が飛躍的に高められる。

【0061】また、実施例においては、主成分であるB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、およびTiO<sub>2</sub>の合計が組成物全体に対して略90(wt%) を占め、不純物としてNa<sub>2</sub>O、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>等を含む組成で構成されるグレース組成物について説明したが、不純物としては上記のものの他にK<sub>2</sub>O、ZnO、BaO、Li<sub>2</sub>O、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の他の化合物が合計で10(wt%) 程度までの範囲で微量含まれていても差し支えない。但し、可及的に焼成温度を低くすると共に、絶縁性等の電気的特性を高めるためには、主成分の合計量が95(wt%) 以上であることが好ましく、98(wt%) 以上であることが一層好ましい。

【0062】また、実施例においては、表1に示されるように、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が50~75(mol%)、CaOが10~30(mol%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0~30(mol%)の範囲の組成のグレース組成物、或いは表3に示されるように、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が65~80(mol%)、CaOが10~25(mol%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0~10(mol%)、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が4~14(mol%)、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が5(mol%)、CeO<sub>2</sub>が1~5(mol%)、およびTiO<sub>2</sub>が5(mol%)の範囲の組成のグレース組成物について説明したが、本発明の効果は、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の3成分系ではB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が50~90(mol%)、CaOが10~40(mol%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0~30(mol%)の範囲でこれらの合計が

(12)

特開2000-313681

21

100(mol%) となる場合、これらに前記の第4成分を含む系では更に $\text{La}_2\text{O}_3$  および $\text{Y}_2\text{O}_3$ の少なくとも一方から成る第4成分を1~30(mol%)の範囲で含んで主成分の合計が100(mol%) となる場合、或いは、それら3成分系または4成分系に前記の第5成分を含む系では $\text{CeO}_2$ および $\text{TiO}_2$ の少なくとも一方から成る第5成分を0.1~5(mol%)の範囲でこれらの合計が100(mol%) となる場合であって、それら主成分の組成物全体に対する割合が90(wt%) 以上であれば享受し得る。但し、表1に示したような3成分系では、その表1の範囲の組成において一層好ましい効果が得られ、また、その表1のうちガラス層34が失透しないNo.E4、E5、E7~E12の組成、すなわち $\text{BaO}$ が65~75(mol%)、 $\text{CaO}$ が20~30(mol%)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が0~10(mol%)の範囲の組成において、更に好ましい効果を得ることができる。また、表3に示したような4成分系や5成分系では、その表3の範囲の組成において一層好ましい結果が得られ、特に耐水性および遮光性が共に「○」評価以上のNo.E18~E24、E28、E29の組成、すなわち、 $\text{BaO}$ が65~80(mol%)、 $\text{CaO}$ が10~25(mol%)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が0~5(mol%)、 $\text{La}_2\text{O}_3$ が4~19(mol%)、 $\text{CeO}_2$ が0~1(mol%)の範囲の組成において、更に好ましい効果を得ることができる。

【0063】また、実施例においては、グレーズ組成物の出発原料として $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  或いは $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  或いは $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{CeO}_2$  或いは $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 等が用いられる場合について説明したが、出発原料は使用する設備装置や得ようとする組成等に応じて適宜変更で

22

きる。例えば、グレーズ組成物の主成分の割合が低くてもよい場合には、不純物含有量の多い出発原料を用いても差し支えない。

【0064】その他、一々例示はしないが、本発明は、その主旨を逸脱しない範囲で種々変更を加え得るものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例のグレーズ組成物が適用された点火栓の断面構造を説明する図である。

【図2】図1の点火栓の製造工程の要部を説明する工程図である。

【図3】図2の製造工程に用いられるグレーズ組成物の製造工程を説明する工程図である。

【図4】本発明のグレーズ組成物から生成されたガラスのV-I曲線を従来のもものと比較して示す図である。

【図5】本発明の他の実施例のグレーズ組成物から生成されたガラスの耐水性を評価した結果を説明する図である。

【図6】図5の実施例のガラスの遮光性および着色を評価するための試料を説明する図である。

【図7】図6の試料で評価した遮光性および着色の評価結果を説明する図である。

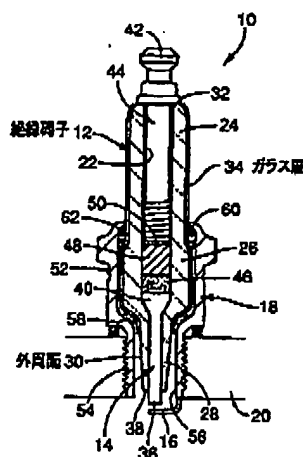
【符号の説明】

12：絶縁端子（アルミナ焼結体）

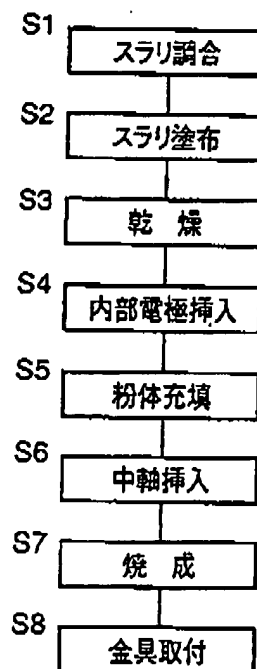
30：外周面（表面）

34：ガラス層

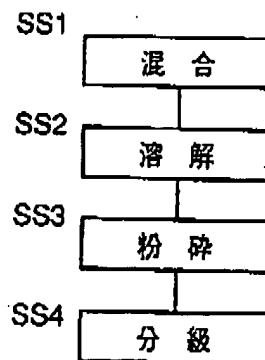
【図1】



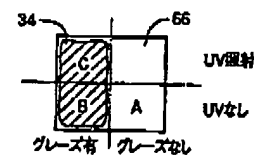
【図2】



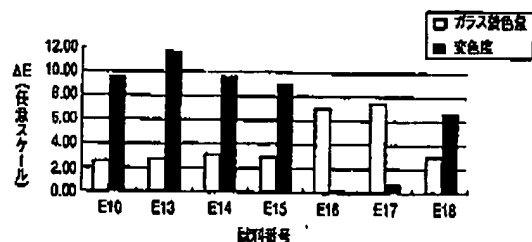
【図3】



【図6】



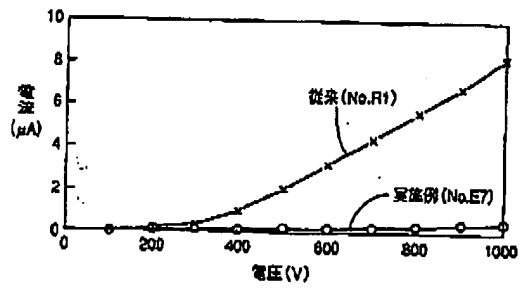
【図7】



(13)

特開2000-313681

【図4】



【図5】

